

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**
**ANALYTICAL METHODS IN CHEMISTRY
AND CHEMICAL TECHNOLOGY**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-512-525>



УДК 535.33/34:547.77

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Спектрометрия ионной подвижности *N*-метилимидазола
и возможности его определения**

**Д.А. Александрова^{1,*}, Т.Б. Меламед¹, Е.П. Баберкина¹, А.А. Фенин¹,
Е.С. Осина¹, А.Е. Коваленко¹, Р.В. Якушин¹, Ю.Р. Шалтаева²,
В.В. Беяков², Д.И. Зыкова³**

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, 115230 Россия

³Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, 125080 Россия

*Автор для переписки, e-mail: dasha-25.2012@yandex.ru

Аннотация

Цели. Определение значений ионной подвижности *N*-метилимидазола. Установление строения ионов, соответствующих характерным сигналам. Определение предела обнаружения *N*-метилимидазола на ионно-дрейфовом детекторе Кербер.

Методы. Метод спектрометрии ионной подвижности был использован для исследования процессов ионизации. Энтальпии реакций мономерных и димерных ионов рассчитаны в программе ORCA 4.1.1 методом функционала плотности B3LYP с набором базисных функций 6-31G(d,p).

Результаты. Определены значения времени дрейфа и ионной подвижности *N*-метилимидазола. Разработана методика математической обработки спектров и программа для ее реализации. Изучены особенности изменения характера спектра ионной подвижности в процессе измерения в данный момент времени. Предложено строение генерируемых ионов в соответствии с интерпретацией сигналов спектра. Определены энтальпии образования ионов.

Выводы. Выявлен характеристический сигнал иона *N*-метилимидазола, протонированного по атому азота пиридинового типа. Установлено, что два сигнала в спектрах ионной подвижности *N*-метилимидазола соответствуют наличию мономерной и димерной формы ионов. Определен предел обнаружения *N*-метилимидазола на ионно-дрейфовом детекторе Кербер, составляющий 3 пг.

Ключевые слова: спектрометрия ионной подвижности, характеристический сигнал, протонирование, гетероциклические соединения азота, пиридин, имидазол, *N*-метилимидазол

Для цитирования: Александрова Д.А., Меламед Т.Б., Баберкина Е.П., Фенин А.А., Осина Е.С., Коваленко А.Е., Якушин Р.В., Шалтаева Ю.Р., Беляков В.В., Зыкова Д.И. Спектрометрия ионной подвижности *N*-метилимидазола и возможности его определения. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(6):512–525. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-512-525>

RESEARCH ARTICLE

Ion mobility spectrometry of *N*-methylimidazole and possibilities of its determination

Daria A. Aleksandrova^{1,*}, Tatiana B. Melamed¹, Elena P. Baberkina¹, Anatolii A. Fenin¹, Ekaterina S. Osinova¹, Aleksei E. Kovalenko¹, Roman V. Yakushin¹, Yulia R. Shaltaeva², Vladimir V. Belyakov², Daria I. Zykova³

¹Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

²National Research Nuclear University “MEPHI,” Moscow, 115230 Russia

³Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125080 Russia

*Corresponding author, e-mail: dasha-25.2012@yandex.ru

Abstract

Objectives. To determine the ion mobility of *N*-methylimidazole, establish the structure of ions corresponding to characteristic signals, and determine the detection limit of *N*-methylimidazole on the ion-drift detector Kerber.

Methods. Ion mobility spectrometry was used to study the ionization processes. The enthalpies of the reactions of monomer and dimer ions were calculated in the ORCA 4.1.1 software by the B3LYP density functional method with a set of basic functions 6-31G (d, p).

Results. The drift time and ion mobility values of *N*-methylimidazole were determined. A method for mathematical processing of spectra and a program for its implementation was developed. The changing peculiarities of the ion mobility spectrum during measurement at a given time were studied. According to the interpretation of the spectrum signals, the structure of the generated ions was proposed, and the enthalpies of ion formation were determined.

Conclusions. The characteristic signal of the *N*-methylimidazole ion protonated at the nitrogen atom of the pyridine type was revealed. It was found that two signals in the ion mobility spectra of *N*-methylimidazole correspond to the presence of the monomer and dimer ions. The detection limit of *N*-methylimidazole on the ion-drift detector Kerber was determined, amounting to 3 pg.

Keywords: ion mobility spectrometry (IMS), characteristic signal, protonation, heterocyclic nitrogen compounds, pyridine, imidazole, *N*-methylimidazole

For citation: Aleksandrova D.A., Melamed T.B., Baberkina E.P., Fenin A.A., Osinova E.S., Kovalenko A.E., Yakushin R.V., Shaltaeva Yu.R., Belyakov V.V., Zykova D.I. Ion mobility spectrometry of *N*-methylimidazole and possibilities of its determination. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(6):512–525 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-512-525>

ВВЕДЕНИЕ

Спектрометрия ионной подвижности является перспективным современным экспресс-методом анализа химических соединений в газовой фазе [1, 2]. Быстродействие, высокая чувствительность, отсутствие вакуумных систем и портативность прибора делают метод перспективным для решения широкого круга аналитических задач [3–9]. Однако большое количество возможных ион-молекулярных реакций в дрейфовом пространстве спектрометра ионной подвижности, а также не до конца изученный механизм формирования ионов усложняют достоверную интерпретацию спектров ионной подвижности. Расширение возможностей метода представляет большой теоретический и практический интерес.

В последнее время широкое распространение получили так называемые «дизайнерские наркотики». Небольшие изменения в химической структуре законодательно контролируемых веществ (гомологи, небольшие вновь вводимые функциональные группы и т.п.) позволяют обходить действующие запреты и продавать потенциально опасные вещества под видом легальных препаратов. Часто последствия воздействия на организм модифицированных веществ вызывают быстрое развитие физической и психологической зависимости (привыкания) к ним, что оказывается намного опаснее по сравнению с исходными наркотическими средствами. Обнаружение таких соединений затруднено, так как их нет в основных базах данных аналитических приборов. Поэтому определение характеристического сигнала целой группы соединений становится актуальным для детектирования синтетических каннабиноидов [10, 11].

Ранее с целью разработки условий детектирования синтетических каннабиноидов на основе имидазола методом спектрометрии ионной подвижности проведено исследование поведения имидазола на ионно-дрейфовом детекторе (ИДД) Кербер, который уже используется Министерством внутренних дел, Федеральной службой безопасности, Министерством Чрезвычайных Ситуаций и Федеральной таможенной службой Российской Федерации для обнаружения основных наркотических и взрывчатых веществ [12–15]. Установлено, что в спектре ионной подвижности имидазола всегда присутствуют два сигнала с ионной подвижностью $2.100 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и $1.700 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, относящиеся к ионам мономера и димера, соответственно. Исследовано влияние концентраций на характер спектра. Было высказано предположение о строении димера и доказано, что в процессе измерения в зависимости от концентрации происходит взаимопревращение мономерно-димерных форм.

Имидазол, по литературным данным, способен образовывать как димеры, так и длинные цепи, ассоциированные с водой [16, 17]. Однако в области регистрации спектра не было зафиксировано множества сигналов олигомерных цепочек, регистрировался только один сигнал димера, поэтому сделано предположение, что образуется именно он. Было предложено его строение с учетом образования комплекса с водой [1].

В данной работе представлены результаты исследования *N*-метилимидазола, который не склонен к образованию устойчивых димерных форм, с целью получения дополнительных данных по характеру спектров ионной подвижности производных имидазола. Целью работы является определение характерных сигналов *N*-метилимидазола методом спектрометрии ионной подвижности, подтверждающих предполагаемое строение ионов, образующихся при ионизации коронным разрядом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на ИДД Кербер¹ производства ГК «Южполиметалл-Холдинг» (Россия). Определяющие параметры прибора приведены в табл. 1.

Спектры ионной подвижности получали при атмосферном давлении, в качестве дрейфового газа использовали окружающий воздух. Целевые вещества регистрировали при помощи программного обеспечения ИДД Кербер в формате «Спектр». Результаты измерений представляли собой текстовые файлы, содержащие информацию о параметрах системы, об обнаруженных целевых веществах и времени дрейфа. По указанным данным строили ионограммы.

Для исследования выбран образец *N*-метилимидазола производства *Acros Organics* (США) чистотой 99%.

Использовали весы марки A&D GR-120 (*AND*, Япония) с дискретностью 0.0001 г.

Для приготовления растворов необходимых концентраций и нанесения вещества на пробоотборную салфетку использовали дозатор марки Ленпипет Лайт 1–10 мкл (*Thermo Scientific*, США). Пробоотборная салфетка представляет собой алюминиевую фольгу размерами 120 × 60 мм, толщиной 11–16 мкм.

Расчеты энтальпий реакций проводили в программе ORCA 4.1.1 Института химии энергетической конверсии Общества Макса Планка (Германия) методом функционала плотности B3LYP с набором базисных функций 6-31G(d,p).

¹ Южполиметалл-холдинг. Портативный ионно-дрейфовый детектор «Кербер-Т». URL: <http://www.analizator.ru/production/ims/kerber-t/> Дата обращения: 16.09.2021 [Yuzhpolymetal Holding. Kerber-T portable ion-drift detector. <http://www.analizator.ru/production/ims/kerber-t/>. Accessed September 16, 2021]

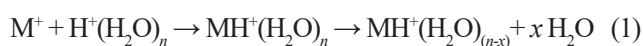
Таблица 1. Технические характеристики ИДД Кербер
Table 1. Specifications of IDD Kerber

Характеристика Characteristic	Значение ИДД Кербер IDD Kerber value
Диапазон детектирования малолетучих органических веществ по 2,4,6-тринитротолуолу (ТНТ), г Detection range of low-volatile organic substances by 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), g	от 1.0×10^{-11} до 2.0×10^{-7} from 1.0×10^{-11} to 2.0×10^{-7}
Предел обнаружения малолетучих органических веществ по 2,4,6-тринитротолуолу (ТНТ) Low-volatile organic matter detection limit for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) – по твердым частицам, г – for solid particles, g – по парам, г/см ³ – in pairs, g/cm ³	не более 1.0×10^{-11} no more 1.0×10^{-11} не более 1.0×10^{-14} no more 1.0×10^{-14}
Способ ионизации Ionization method	Импульсный коронный разряд Pulsed corona discharge
Температура дрейфовой трубки, °С Drift tube temperature, °C	100
Время обнаружения и идентификации для всех обнаруживаемых веществ, с Time of detection and identification for all detectable substances, s	не более 5 no more 5
Вероятность ложного срабатывания, % The probability of a false alarm, %	не более 1 no more 1
Время очистки детектора при загрязнении целевыми веществами в пределах диапазона детектирования, с, не более Detector cleaning time in case of contamination with target substances within the detection range, s, no more	не более 180 no more 180

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ

Метод спектрометрии ионной подвижности основан на ионизации молекул исследуемого вещества при атмосферном давлении. Сначала в разрядной камере образуются реактант-ионы $H^+(H_2O)_n$, концентрация которых существенно превышает концентрацию детектируемых веществ.

Реактант-ионы передают заряд молекулам целевых веществ по механизму химической ионизации, представленному ниже:



где M – молекула исследуемого соединения, $H^+(H_2O)_n$ – реактант-ион, $MH^+(H_2O)_n$ – кластерный ион, $MH^+(H_2O)_{(n-x)}$ – ион исследуемого соединения.

В процессе могут образовываться продукт-ионы как мономерного, так и димерного характера $M_2H^+(H_2O)_n$, а также другие молекулярные ионы. Продукт-ионы ассоциируются с молекулами воды. Количество молекул воды в полученном кластере может варьироваться от 1 до 3 в зависимости от природы соединения [1, 2].

Время дрейфа τ_d (время прибытия ионов к коллектору) зависит от заряда, массы и эффективного сечения образовавшегося иона. Время дрейфа пропорционально длине дрейфовой камеры L (см) и обратно пропорционально градиенту электрического поля E :

$$\tau_d = 1/K \times L/E \quad (2)$$

где K – коэффициент подвижности, см²/(В·с). Ионная подвижность зависит от температуры и атмосферного давления. Для сравнения значений ионной подвижности, полученных в разных условиях, величины K приводят к нормальным условиям и получают приведенную подвижность K_0 (или приведенный коэффициент подвижности):

$$K_0 = (K \times P)/101325 \times 273/T \quad (3)$$

где T – температура (Кельвин) и P – давление (Паскаль) газовой атмосферы, в которой движутся ионы [2]. В данной работе показаны значения приведенной ионной подвижности.

Результаты представлены в виде «спектра» ионной подвижности (ионограммы).

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Спектр ионной подвижности *N*-метилимидазола получали в процессе прохождения ионизированными молекулами дрейфовой камеры. Забор пробы аналита проводили при комнатной температуре 22 °С или при нагревании подложки до 100 °С в течение 5 с. Запись спектра проводилась с периодичностью 1 с. Такой подход к анализу спектров позволил определить как ионную подвижность характерных сигналов, так и перераспределение их интенсивностей, характеризующее образование и взаимопревращение ионов в дрейфовой камере ионно-дрейфового детектора.

Было установлено, что ионная подвижность *N*-метилимидазола не зависит от температуры забора пробы аналита. Поэтому отбор пробы проводили при нагревании до 100 °С с целью получения сигнала с большим значением ионного тока.

Для математической обработки данных была разработана программа, позволяющая получить данные и обработать большое количество спектров ионной подвижности с целью их последующего исследования и анализа. Интерпретируемый язык программирования Python версии 3.3 был использован для создания программы.

В общем случае работу программы можно описать следующим образом. Программа состоит из трех скриптов, каждый имеет определенную задачу. На первом этапе список исходных файлов сортируется в алфавитном порядке, так как функция `os.walk()` возвращает названия файлов в произвольном порядке. Эта операция необходима для того, чтобы точно воспроизвести порядок записи спектров на ИДД Кербер.

Наличие сигналов вещества рассматривается относительно сигналов фона, так как в воздухе всегда содержится некоторое количество ионов (примесей), и спектр фоновых сигналов может изменяться в зависимости от текущих концентраций примесей в воздухе. Поэтому обязательно сначала выполняется «нулевое» или «фоновое» измерение. Данные о фоновом сигнале также необходимы при определении предела детектирования образца.

ИДД Кербер серий Classic и Next сохраняет файлы спектров в формате `.dat` и `.spe`, соответственно. В зависимости от формата файлов в директории программа вызывает соответствующую функцию из импортированных локальных модулей `imp_spe` и `imp_dat`. Далее обработка ведется по кодам, описанным в модулях `imp_dat` и `imp_spe`. Производится вычисление приведенной ионной подвижности в каждый момент времени с учетом пересчетного коэффициента, который содержит значения температуры и атмосферного давления во время измерения.

Далее программа запрашивает данные для удаления шумовых сигналов. При последующей обработке спектров из значений сигналов ионного тока образца вычитаются значения сигналов ионного тока фона окружающего воздуха, что увеличивает наглядность спектра. Исходный сигнал прибора до выполнения данной операции сохраняется в соседних столбцах, в случае необходимости существует возможность построить спектр с исходными данными.

Для дальнейшего исследования процессов ионизации веществ требуется расчет площадей пиков характеристических сигналов анализируемого образца. С точки зрения математического анализа все сигналы на ионограмме представляют собой криволинейные трапеции. Поэтому для получения дополнительных данных о строении и взаимопревращениях ионов аналита проводили расчет площади криволинейной трапеции с помощью операции средних прямоугольников. За длину прямоугольника принимали 1/2 суммы значений между соответствующими точками по оси ионного тока. По спектру определяли границы сигнала вещества (по оси абсцисс) и рассчитывали площадь пика (криволинейной трапеции) суммированием соответствующих значений. Границы суммируемого массива для формулы `=СУММ(число1; [число2]; ...)` определяли вручную или с помощью формулы `=ПОИСКПОЗ(искомое_значение; просматриваемый_массив; [тип_сопоставления])`. Далее в зависимости от задач пользователя и природы исследуемого вещества можно сравнить интенсивность сигналов, их изменения, сходства и различия.

В результате проведенной математической обработки создавали файл Excel, включающий все выбранные данные как в области положительной, так и отрицательной ионизации.

Рис. 1 иллюстрирует обработку спектра ионной подвижности с помощью программы.

С целью определения предела детектирования *N*-метилимидазола на ИДД Кербер была применена методика последовательного разведения раствора. Для этого использовался раствор *N*-метилимидазола в диэтиловом эфире концентрацией 0.0003 г/см³. На пробоотборную салфетку дозатором наносили 1 мм³ раствора. После испарения растворителя проводили отбор пробы массой 3×10^{-7} г при нагревании в течение 5 с. В результате был получен спектр амплитудой 5000 единиц младшего значащего разряда (ЕМЗР). Затем раствор аналита разводили с целью уменьшения концентрации раствора на один порядок добавлением растворителя, пока не получили сигнал образца массой 3 пг с амплитудой 800 ЕМЗР. Сигнал вещества не превышал значений шума при уменьшении концентрации раствора еще на один порядок.

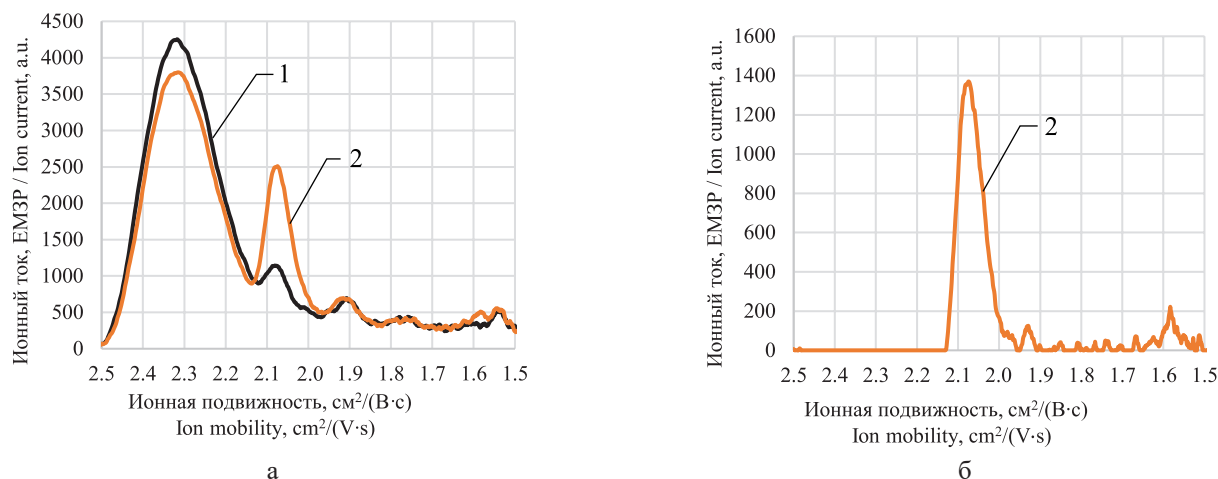


Рис. 1. Спектр ионной подвижности *N*-метилимидазола до (а) и после (б) математической обработки. (1) Фоновый сигнал, (2) сигнал *N*-метилимидазола.

Fig. 1. Ion mobility spectrum of *N*-methylimidazole before (a) and after (b) mathematical processing. (1) Background and (2) *N*-methylimidazole.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований были выбраны проявляющие основные свойства гетероциклические соединения азота, содержащие sp^2 -гибридный атом азота пиридинового типа. В результате исследований была получена серия спектров *N*-метилимидазола, имидазола и пиридина и проведена их математическая обработка с целью выявления характеристических сигналов ионов (рис. 2).

Как видно из рис. 2, во всех спектрах ионной подвижности наблюдается характерный сигнал в области $2.1 \text{ cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, предварительно отнесенный к протонированной форме мономера по пиридиновому атому азота, что согласуется с предварительными исследованиями других гетероциклических соединений [12, 14, 15]. Данный сигнал является единственным характеристическим в спектре ионной подвижности пиридина. В спектрах имидазола и *N*-метилимидазола (рис. 1) также регистрируются устойчивые сигналы с ионной подвижностью

1.7 и $1.6 \text{ cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, соответственно, предварительно отнесенные к протонированным формам их димеров. Следует отметить, что характер спектров имидазола и *N*-метилимидазола идентичен по количеству получаемых сигналов, что дает основание предполагать образование димера *N*-метилимидазола, несмотря на наличие метильного заместителя у пиррольного атома азота.

Для установления строения генерируемых ионов был проведен расчет энтальпий специфических реакций, протекающих при формировании ионов аналита (табл. 2).

Были предложены различные варианты строения мономерных и димерных ионов аналита. Для них рассчитаны энтальпии реакций в программе ORCA 4.1.1 методом функционала плотности B3LYP с набором базисных функций 6-31G(d,p). На основании полученных данных были предложены наиболее вероятные структуры ионов имидазола и *N*-метилимидазола. Структура мономеров ионов имидазола № 2 и *N*-метилимидазола № 4 совпадает,

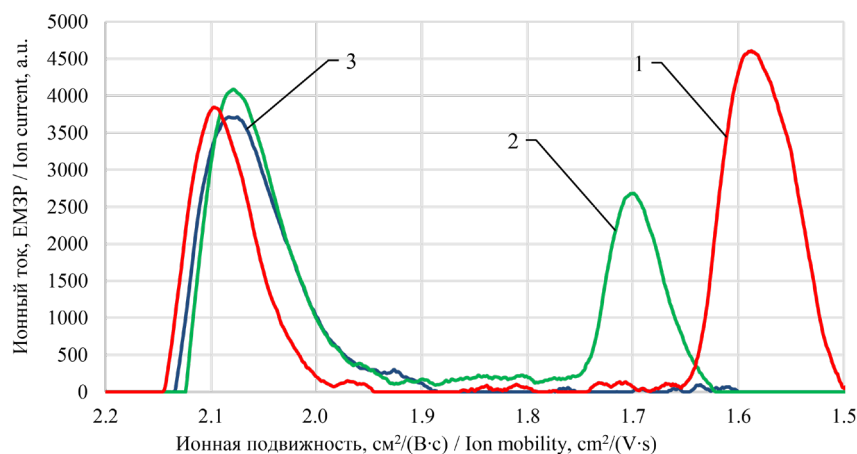
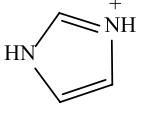
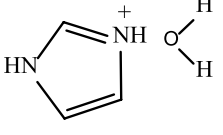
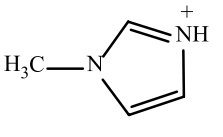
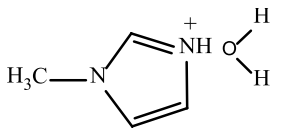


Рис. 2. Ионограмма *N*-метилимидазола (1), имидазола (2) и пиридина (3).
Fig. 2. Ionogram of *N*-methylimidazole (1), imidazole (2), and pyridine (3).

Таблица 2. Энтальпии реакции мономерных ионов имидазола и *N*-метилимидазола
 Table 2. Monomeric ion reaction enthalpies of imidazole and *N*-methylimidazole

№	Строение иона Ion structure	Энтальпия реакции, кДж/моль Reaction enthalpy, kJ/mol
1		-247
2		-331
3		-265
4		-346

что подтверждается энтальпиями процессов реакций и близкими значениями ионной подвижности. Наличие молекулы воды в структуре иона аналита полностью согласуется с данными образования ионов при коронном разряде в виде ассоциатов с водой [1].

Для димерных ионов предложено различное строение (табл. 3).

Поскольку имидазол склонен к образованию цепочек при обычных условиях, и энтальпия образования такого димера меньше, то наиболее

вероятно образование димера № 2. Для *N*-метилимидазола такое строение невозможно из-за заместителя у первого атома, поэтому образуется димер № 3. Сигналов, соответствующих тримерам или другим олигомерным формам ионов, в спектре не наблюдалось.

Для установления предела детектирования *N*-метилимидазола спектры ионной подвижности исследовали при различных концентрациях. Соответствующие ионограммы приведены на рис. 3 и 4.

Таблица 3. Энтальпии реакции димерных и тримерных ионов имидазола и *N*-метилимидазола
 Table 3. Reaction enthalpies of dimeric and trimeric ions of imidazole and *N*-methylimidazole

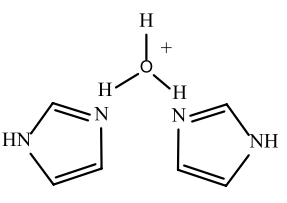
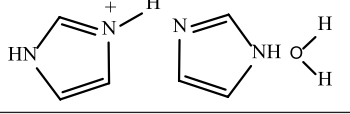
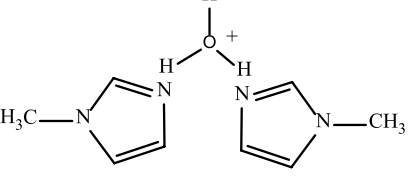
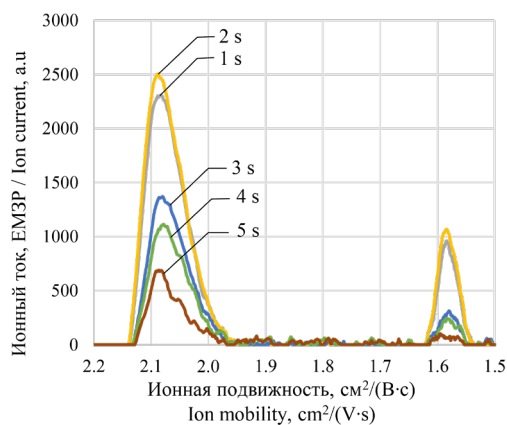
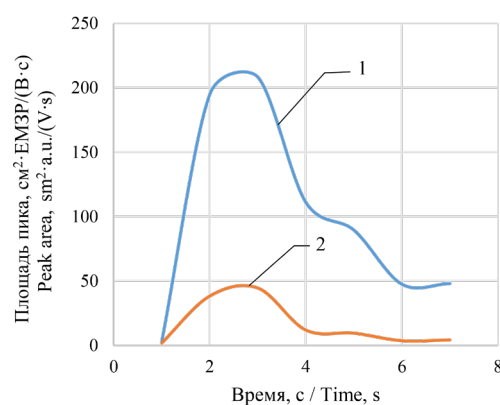
№	Строение иона Ion structure	Энтальпия реакции, кДж/моль Reaction enthalpy, kJ/mol
1		-96.4
2		-112
3		-97.6

Таблица 3. Окончание
Table 3. Continued

№	Строение иона Ion structure	Энтальпия реакции, кДж/моль Reaction enthalpy, kJ/mol
4		-85.4
5		-84.1



а



б

Рис. 3. Спектр ионной подвижности *N*-метилимидазола массой 3 нг и изменение интенсивности сигналов от времени: (а) зависимость ионного тока от ионной подвижности *N*-метилимидазола (спектры получали через каждую 1 с после начала измерений); (б) изменение спектра ионной подвижности *N*-метилимидазола: (1) мономерный ион, (2) димерный ион.

Fig. 3. Ion mobility spectrum of *N*-methylimidazole with a mass of 3 ng and time dependence of the signal intensity: (a) dependence of the ion current on the ion mobility of *N*-methylimidazole (spectra were taken every 1 s after the start of measurement); (b) ion mobility change in the spectrum of *N*-methylimidazole: (1) monomer ion and (2) dimer ion.

Изменение площадей пиков полностью коррелирует с интенсивностью сигналов и свидетельствует об одновременном присутствии двух ионов. Наблюдалось одновременное увеличение, а затем уменьшение интенсивности сигналов обоих пиков, причем пик мономера имеет большую амплитуду, чем пик димера (рис. 3).

При уменьшении массы пробы в спектре происходят следующие изменения (рис. 4).

Значение ионной подвижности сигнала мономера соответствует ионной подвижности образца *N*-метилимидазола массой 3 нг (рис. 3). А пик димера практически отсутствует. При понижении

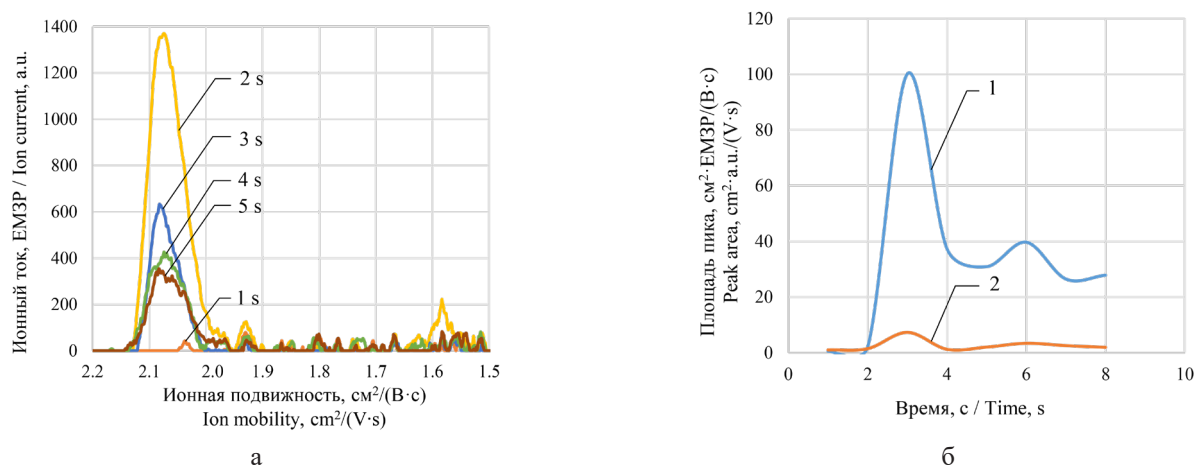


Рис. 4. Спектр ионной подвижности *N*-метилимидазола массой 0.3 нг и изменение интенсивности сигналов от времени: (а) зависимость ионного тока от ионной подвижности *N*-метилимидазола (спектры получали через каждую 1 с после начала измерений); (б) изменение спектра ионной подвижности *N*-метилимидазола: (1) мономерный ион, (2) димерный ион.

Fig. 4. Ion mobility spectrum of *N*-methylimidazole with a mass of 0.3 ng and time dependence of the signal intensity: (a) dependence of the ion current on the ion mobility of *N*-methylimidazole (spectra were taken every 1 s after the start of measurement); (b) ion mobility change in the spectrum of *N*-methylimidazole: (1) monomer ion and (2) dimer ion.

концентрации *N*-метилимидазола в пробе в спектрометре ионной подвижности начинается разрушение димера за счет столкновения с молекулами газа в дрейфовой камере, что отражается в спектре ионной подвижности.

Ниже представлены результаты анализа спектра ионной подвижности раствора *N*-метилимидазола в воде, полученная ионограмма и соответствующая зависимость изменения интенсивности сигналов от времени показаны на рис. 5.

Димерная форма *N*-метилимидазола показывает неустойчивость и разрушается уже через 4 с после момента начала измерения, в то время как концентрация мономера спадает постепенно. За счет разрушения димерной формы концентрация мономера снова начинает возрастать. Подобные процессы наблюдались у незамещенного имидазола, что демонстрирует рис. 6.

Для предельного значения обнаружения *N*-метилимидазола массы 3 пг наблюдается уменьшение

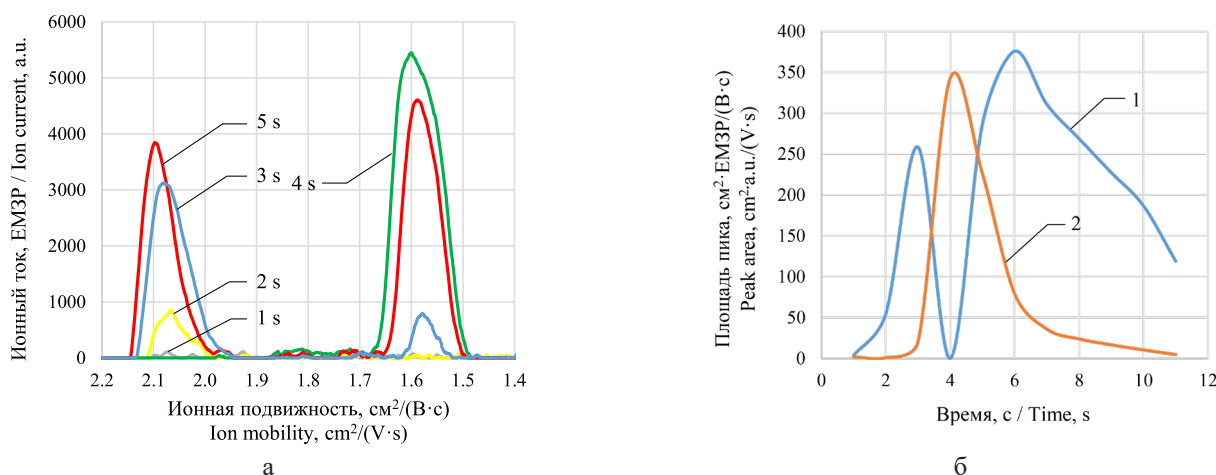


Рис. 5. Спектр ионной подвижности раствора *N*-метилимидазола в воде и изменение интенсивности сигналов от времени: (а) зависимость ионного тока от ионной подвижности *N*-метилимидазола (спектры получали через каждую 1 с после начала измерений); (б) изменение спектра ионной подвижности *N*-метилимидазола: (1) мономерный ион, (2) димерный ион.

Fig. 5. Ion mobility spectrum of *N*-methylimidazole in water solution and time dependence of the signal intensity: (a) dependence of the ion current on the ion mobility of *N*-methylimidazole (spectra were taken every 1 s after the start of measurement); (b) ion mobility change in the spectrum of *N*-methylimidazole: (1) monomer ion and (2) dimer ion.

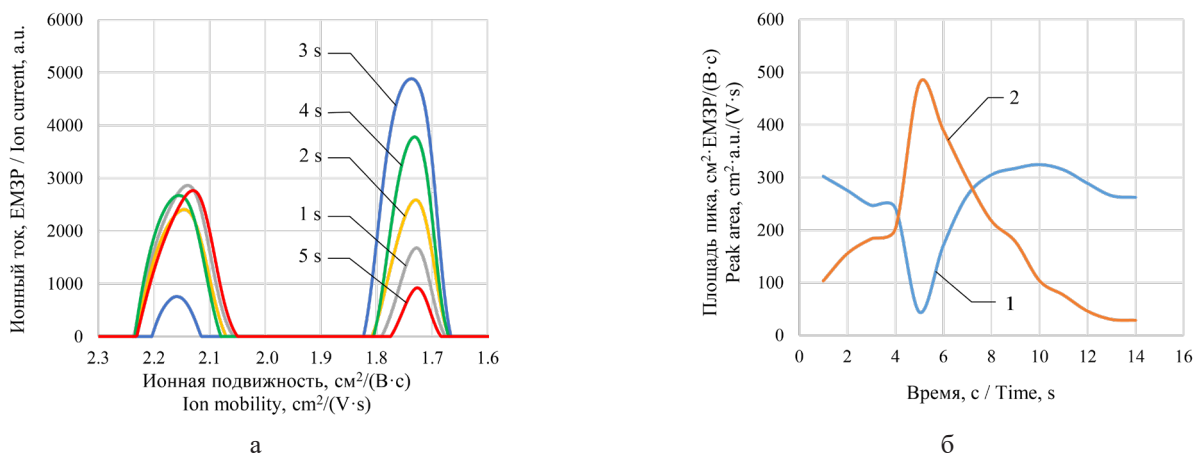


Рис. 6. Спектр ионной подвижности имидазола в водном растворе и изменение интенсивности сигналов от времени: (а) зависимость ионного тока от ионной подвижности имидазола (спектры получали через каждую 1 с после начала измерений); (б) изменение спектра ионной подвижности имидазола:

(1) мономерный ион, (2) димерный ион.

Fig. 6. Ion mobility spectrum of imidazole in water solution and time dependence of the signal intensity:

(a) dependence of the ion current on the ion mobility of imidazole (spectra were taken every 1 s after the start of measurement); (b) ion mobility change in the spectrum of imidazole:

(1) monomer ion and (2) dimer ion.

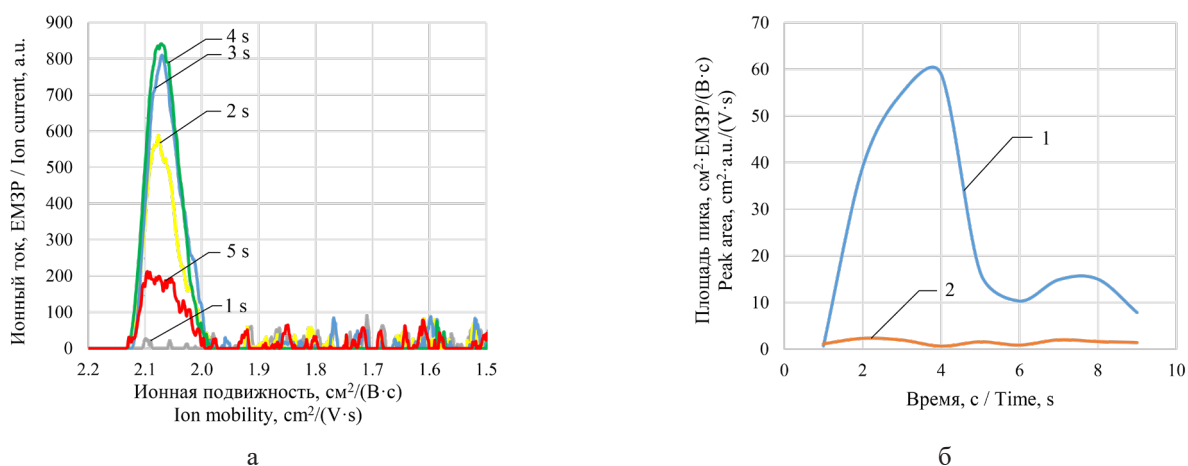


Рис. 7. Спектр ионной подвижности *N*-метилимидазола массой 0.3 пг и зависимость интенсивности сигналов от времени: (а) зависимость ионного тока от ионной подвижности *N*-метилимидазола (спектры получали через каждую 1 с после начала измерений); (б) изменение спектра ионной подвижности *N*-метилимидазола:

(1) мономерный ион, (2) димерный ион.

Fig. 7. Ion mobility spectrum of *N*-methylimidazole with a mass of 0.3 pg and time dependence of the signal intensity: (a) dependence of the ion current on the ion mobility of *N*-methylimidazole (spectra were taken every 1 s after the start of measurement); (b) ion mobility change in the spectrum of *N*-methylimidazole:

(1) monomer ion and (2) dimer ion.

интенсивности сигнала с ионной подвижностью 2.1 до 800 ЕМЗР и полное исчезновение сигнала с меньшей ионной подвижностью, отнесенного к сигналу димерного иона (рис. 7). Характер ионограммы идентичен спектру, приведенному для пробы массой 0.3 нг.

Примечательно, что предел обнаружения имидазола составляет 0.3 нг. Отличие может объясняться более высокой летучестью *N*-метилимидазола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что два сигнала в спектрах ионной подвижности *N*-метилимидазола соответствуют наличию мономерной и димерной формы ионов. Выявлено, что по мере прохождения ионами аналита дрейфовой камеры не происходит перераспределение интенсивностей пиков, однако для спектра ионной подвижности раствора *N*-метилимидазола в

воде характерно увеличение концентрации мономера за счет распада димерных ионов. Сравнение со спектрами имидазола показало, что значения ионной подвижности мономерных ионов возникают в достаточно узком интервале. Сигнал иона, протонированного по пиридиновому атому азота, соответствует ионной подвижности $2.1 \pm 0.7\% \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и может служить характерным сигналом для идентификации пиридинового атома азота в молекуле. Однако существуют различия в стабильности димерных форм ионов и пределах детектирования соединений. Ион димера стабильнее для имидазола. Определен предел детектирования *N*-метилимидазола, равный 0.3 пг.

Вклад авторов

Д.А. Александрова – разработка методологии, проведение экспериментальных исследований, анализ литературных источников, написание и редактирование текста статьи;

Т.Б. Меламед – разработка методологии, проведение экспериментальных исследований, обработка экспериментальных данных, написание и редактирование текста статьи;

Е.П. Баберкина – разработка концепции научной работы, разработка методологии, написание и редактирование текста статьи;

А.А. Фенин – консультация по вопросам методологии и проведения исследования, расчет энтальпий реакций;

Е.С. Осина – анализ литературных источников, разработка методологии;

А.Е. Коваленко – консультация по вопросам методологии и проведения исследования;

Р.В. Якушин – консультация по вопросам методологии и проведения исследования;

Ю.Р. Шалтаева – консультация по вопросам методологии и проведения исследования;

В.В. Беляков – консультация по вопросам методологии и проведения исследования;

Д.И. Зыкова – разработка программы обработки спектров ионной подвижности.

Authors' contributions

D.A. Aleksandrova – methodology development, conducting experiments, analysis of literary sources, writing and editing the text of the article;

T.B. Melamed – methodology development, conducting experiments, processing experimental data, writing and editing the text of the article;

E.P. Baberkina – developing the scientific concept, methodology development, writing and editing the text of the article;

A.A. Fenin – offering consultations on methodology and research, calculations of enthalpies of reactions;

E.S. Osinova – analysis of literary sources, methodology development;

A.E. Kovalenko – offering consultations on methodology and research;

R.V. Yakushin – offering consultations on methodology and research;

Yu.R. Shaltaeva – offering consultations on methodology and research;

V.V. Belyakov – offering consultations on methodology and research;

D.I. Zyikova – development of a program for processing ion mobility spectra.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eiceman G.A., Kapras Z., Hill H.H. *Ion Mobility Spectrometry*: 3rd ed. Boca Raton: CRC; 2013. 444 p. <https://doi.org/10.1201/b16109>
2. Borsdorf H., Eiceman, G.A. Ion mobility spectrometry: Principles and applications. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2006;41(3):323–375. <https://doi.org/10.1080/05704920600663469>
3. Marquez-Sillero I., Aguilera-Herrador E., Cardenas S., Valcarcel M. Ion-mobility spectrometry for environmental analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2011;30(5):677–690. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.12.007>
4. Han H.Y., Wang H.M., Jiang H.H., Stano M., Sabo M., Matejcik S., Chu Y.N. Corona discharge ion mobility spectrometry of ten alcohols. *Chinese J. Chem. Phys.* 2009;22(6):605–610. <https://doi.org/10.1088/1674-0068/22/06/605-610>

REFERENCES

1. Eiceman G.A., Kapras Z., Hill H.H. *Ion Mobility Spectrometry*: 3rd ed. Boca Raton: CRC; 2013. 444 p. <https://doi.org/10.1201/b16109>
2. Borsdorf H., Eiceman, G.A. Ion mobility spectrometry: Principles and applications. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2006;41(3):323–375. <https://doi.org/10.1080/05704920600663469>
3. Marquez-Sillero I., Aguilera-Herrador E., Cardenas S., Valcarcel M. Ion-mobility spectrometry for environmental analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2011;30(5):677–690. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.12.007>
4. Han H.Y., Wang H.M., Jiang H.H., Stano M., Sabo M., Matejcik S., Chu Y.N. Corona discharge ion mobility spectrometry of ten alcohols. *Chinese J. Chem. Phys.* 2009;22(6):605–610. <https://doi.org/10.1088/1674-0068/22/06/605-610>

5. Tabrizchi M., ILbeigi V. Detection of explosives by positive corona discharge ion mobility spectrometry. *J. Hazard. Mater.* 2010;176(1–3):692–696. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.087>
6. Jafari M.T., Khayamian T. Direct determination of ammoniacal nitrogen in water samples using corona discharge ion mobility spectrometry. *Talanta.* 2008;76(5):1189–1193. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.028>
7. Jafari M.T., Khayamian T., Shaer V., Zarei N. Determination of veterinary drug residues in chicken meat using corona discharge ion mobility spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 2007;581(1):147–153. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.08.005>
8. Hashemian Z., Mardihallaj A., Khayamian T. Analysis of biogenic amines using corona discharge ion mobility spectrometry. *Talanta.* 2010;81(3):1081–1087. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.001>
9. Mäkinen M.A., Anttalainen O.A., Sillanpää M.E. Ion mobility spectrometry and its applications in detection of chemical warfare agents. *Anal. Chem.* 2010;82(23):9594–9600. <https://doi.org/10.1021/ac100931n>
10. Александрова Д. А., Меламед Т. Б., Баберкина Е. П., Коваленко А. Е., Кузнецов Вл. Вит., Кузнецов Вит. Вл., Фенин А. А., Шалтаева Ю. Р., Беляков В. В. Спектрометрия ионной подвижности имидазола и возможности его определения. *Журн. аналит. химии.* 2021;76(11):989–996. <https://doi.org/10.31857/S0044450221110025>
11. Lutz P. Benzimidazole and its derivatives – from fungicides to designer drugs. A new occupational and environmental hazards. *Medycyna Pracy.* 2012;63(4):505–513.
12. Schoeder C., Hess C., Madea B., et al. Pharmacological evaluation of new constituents of “Spice”: synthetic cannabinoids based on indole, indazole, benzimidazole and carbazole scaffolds. *Forensic Toxicol.* 2018;36:385–403. <https://doi.org/10.1007/s11419-018-0415-z>
13. Grishin S.S., Negru K.I., Baberkina E.P., Kovalenko A.E., Gushchina A.A., Aleksandrova D.A., Shutova Y.E., Zharikov A.P., Dorskaya E.V., Shaltaeva Y.R., Belyakov V.V., Golovin A.V., Gromov E.A., Matusko M.A., Khamraev V.F. The influence of chemical structure of nitrogen-containing heterocyclic compounds on the character of ion mobility spectra. *J. Phys.: Conf. Series.* 2019;498(1):012036. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/498/1/012036>
14. Александрова Д.А., Бабёркина Е.П., Гришин С.С., Гущина А.А., Курбанова Д.М., Трефилова В.В., Коваленко А.Е., Шалтаева Ю.Р., Беляков В.В. Исследование спектров ионной подвижности азотсодержащих гетероциклов на ионно-дрейфовом детекторе «Кербер». *Тезисы докладов XXII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков* (с международным участием). Нижний Новгород; 2019. С. 277.
15. Александрова Д.А., Бабёркина, Е.П., Дубкина Е.А., Коваленко А.Е., Шалтаева Ю.Р., Беляков В.В. Исследование спектров ионной подвижности ароматических азотсодержащих гетероциклических соединений на ионно-дрейфовом детекторе «Кербер». В: *Актуальные аспекты химической технологии биологически активных веществ: сборник научных трудов.* Москва; 2020. С. 34.
16. Schofield K., Grim-mett M.R., Keene B.R.T. *Heteroaromatic Nitrogen Compounds: The Azoles.* Cambridge: Cambridge University Press; 1976. 437 p.
17. Joule J.A., Mills K. *Heterocyclic Chemistry*, 4th ed. Oxford, U.K.: Blackwell Science; 2000. 608 p.
5. Tabrizchi M., ILbeigi V. Detection of explosives by positive corona discharge ion mobility spectrometry. *J. Hazard. Mater.* 2010;176(1–3):692–696. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.087>
6. Jafari M.T., Khayamian T. Direct determination of ammoniacal nitrogen in water samples using corona discharge ion mobility spectrometry. *Talanta.* 2008;76(5):1189–1193. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.087>
7. Jafari M.T., Khayamian T., Shaer V., Zarei N. Determination of veterinary drug residues in chicken meat using corona discharge ion mobility spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 2007;581(1):147–153. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.08.005>
8. Hashemian Z., Mardihallaj A., Khayamian T. Analysis of biogenic amines using corona discharge ion mobility spectrometry. *Talanta.* 2010;81(3):1081–1087. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.001>
9. Mäkinen M.A., Anttalainen O.A., Sillanpää M.E. Ion mobility spectrometry and its applications in detection of chemical warfare agents. *Anal. Chem.* 2010;82(23):9594–9600. <https://doi.org/10.1021/ac100931n>
10. Aleksandrova D.A., Melamed T.B., Baberkina E.P., Kovalenko A.E., Kuznetsov V.I., Kuznetsov V.I., Fenin A.A., Shaltaeva Yu.R., Belyakov V.V. Ion Mobility Spectrometry of Imidazole and Possibilities of its Determination. *J. Anal. Chem.* 2021;76(11):1282–1289. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.087>
- [Russian Original Text: Aleksandrova D.A., Melamed T.B., Baberkina E.P., Kovalenko A.E., Kuznetsov V.I., Kuznetsov V.I., Fenin A.A., Shaltaeva Yu.R., Belyakov V.V. Ion Mobility Spectrometry of Imidazole and Possibilities of its Determination. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii.* 2021;76(11):989–996 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044450221110025>]
11. Lutz P. Benzimidazole and its derivatives – from fungicides to designer drugs. A new occupational and environmental hazards. *Medycyna Pracy.* 2012;63(4):505–513.
12. Schoeder C., Hess C., Madea B., et al. Pharmacological evaluation of new constituents of “Spice”: synthetic cannabinoids based on indole, indazole, benzimidazole and carbazole scaffolds. *Forensic Toxicol.* 2018;36:385–403. <https://doi.org/10.1007/s11419-018-0415-z>
13. Grishin S.S., Negru K.I., Baberkina E.P., Kovalenko A.E., Gushchina A.A., Aleksandrova D.A., Shutova Y.E., Zharikov A.P., Dorskaya E.V., Shaltaeva Y.R., Belyakov V.V., Golovin A.V., Gromov E.A., Matusko M.A., Khamraev V.F. The influence of chemical structure of nitrogen-containing heterocyclic compounds on the character of ion mobility spectra. *J. Phys.: Conf. Series.* 2019;498(1):012036. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/498/1/012036>
14. Aleksandrova D.A., Baberkina E.P., Grishin S.S., Gushchina A.A., Kurbanova D.M., Trefilova V.V., Kovalenko A.E., Shaltaeva Yu.R., Belyakov V.V. Study of the ion mobility spectra of nitrogen-containing heterocycles on the ion-drift detector “Kerber.” In: *Tezisy докладov XXII Vseross. konf. molodykh uchenykh-khimikov* (Abstracts of XXII All-Russian Conf. of Young Chemists), Nizhnii Novgorod; 2019. p. 277 (in Russ.).
15. Aleksandrova D.A., Baberkina E.P., Dubkina E.A., Kovalenko A.E., Shaltaeva Yu.R., Belyakov V.V. Investigation of the spectra of ionic mobility of aromatic nitrogen-containing heterocyclic compounds on the ion-drift detector “Kerber.” In: *Aktual'nye aspekty khimicheskoi tekhnologii biologicheskii aktivnykh veshchestv: sbornik nauchnykh trudov* (Actual Aspects of Chemical Technology of Biologically Active Substances: Collection of Scientific Papers). Moscow; 2020. P. 34 (in Russ.).

16. Schofield K., Grim-mett M.R., Keene B.R.T. *Heteroaromatic Nitrogen Compounds: The Azoles*. Cambridge: Cambridge University Press; 1976. 437 p.

17. Joule J.A., Mills K. *Heterocyclic Chemistry*, 4th ed. Oxford, U.K.: Blackwell Science; 2000. 608 p.

Об авторах:

Александрова Дарья Алексеевна, аспирант, кафедра экспертизы в допинг- и наркоконтроле, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: dasha-25.2012@yandex.ru. Scopus Author ID 57208706352, <https://orcid.org/0000-0001-8389-3964>

Меламед Татьяна Борисовна, магистрант, кафедра экспертизы в допинг- и наркоконтроле, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: melamed.tanya@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-6457-2417>

Баберкина Елена Петровна, к.х.н., доцент, кафедра экспертизы в допинг- и наркоконтроле, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: bettycka@mail.ru. Scopus Author ID 56636782900, <https://orcid.org/0000-0002-9226-3478>

Фенин Анатолий Александрович, старший преподаватель, кафедра химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: fenin@muctr.ru. Scopus Author ID 16202751400, ResearcherID T-9318-2017, <https://orcid.org/0000-0002-5193-33609>

Осинова Екатерина Сергеевна, аспирант, кафедра экспертизы в допинг- и наркоконтроле, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: osinova_kat@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4088-6822>

Коваленко Алексей Евгеньевич, к.т.н., доцент, кафедра экспертизы в допинг- и наркоконтроле, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: aekov@muctr.ru. Scopus Author ID 57208702823, <https://orcid.org/0000-0002-8412-0311>

Якушин Роман Владимирович, к.т.н., доцент кафедры органической химии, декан факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: yakushin@muctr.ru. Scopus Author ID 56974245100, ResearcherID A-5116-2014, <https://orcid.org/0000-0003-2923-5471>

Шалтаева Юлия Ринатовна, старший преподаватель, отделение нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике офиса образовательных программ (414), Институт нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, Россия, Москва, Каширское ш., д. 31). E-mail: YRShaltayeva@mephi.ru. Scopus Author ID 56018762000, <https://orcid.org/0000-0002-9856-6031>

Беляков Владимир Васильевич, к.т.н., доцент, отделение нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике офиса образовательных программ (414), Институт нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, Россия, Москва, Каширское ш., д. 31). E-mail: VVBelyakov@mephi.ru. Scopus Author ID 7103252626, <https://orcid.org/0000-0002-0236-1243>

Зыкова Дарья Ильинична, магистрант, кафедра 806 «Вычислительная математика и программирование», Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет) (125993, Россия, Москва, Волоколамское ш., д. 4). E-mail: zykova.daria.999@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-1230-9895>

About the authors:

Daria A. Aleksandrova, Postgraduate Student, Department of Expertise in Doping and Drug Control, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: dasha-25.2012@yandex.ru. Scopus Author ID 57208706352, <https://orcid.org/0000-0001-8389-3964>

Tatiana B. Melamed, Master Student, Department of Expertise in Doping and Drug Control, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: melamed.tanya@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-6457-2417>

Elena P. Baberkina, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Expertise in Doping and Drug Control, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: bettycka@mail.ru. Scopus Author ID 56636782900, <https://orcid.org/0000-0002-9226-3478>

Anatolii A. Fenin, Senior Lecturer, Department of High Energy Chemistry and Radioecology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: fenin@muctr.ru. Scopus Author ID 16202751400, ResearcherID T-9318-2017, <https://orcid.org/0000-0002-5193-33609>

Ekaterina S. Osinova, Postgraduate Student, Department of Expertise in Doping and Drug Control, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: osinova_kat@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4088-6822>

Aleksei E. Kovalenko, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Expertise in Doping and Drug Control, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: aekov@muctr.ru. Scopus Author ID 57208702823, <https://orcid.org/0000-0002-8412-0311>

Roman V. Yakushin, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Dean of the Faculty of Chemical and Pharmaceutical Technologies and Biomedical Products, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: yakushin@muctr.ru. Scopus Author ID 56974245100, ResearcherID A-5116-2014, <https://orcid.org/0000-0003-2923-5471>

Yulia R. Shaltayeva, Senior Lecturer, Division of Nanotechnologies in Electronics, Spintronics and Photonics, Office of Academic Programs (414), Institute of Nanoengineering in Electronics, Spintronics and Photonics, National Research Nuclear University MEPhI (31, Kashirskoe sh., Moscow, 115409, Russia). E-mail: YRShaltayeva@mephi.ru. Scopus Author ID 56018762000, <https://orcid.org/0000-0002-9856-6031>

Vladimir V. Belyakov, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Division of Nanotechnologies in Electronics, Spintronics and Photonics, Office of Academic Programs (414), Institute of Nanoengineering in Electronics, Spintronics and Photonics, National Research Nuclear University MEPhI (31, Kashirskoe sh., Moscow, 115409, Russia). E-mail: VVBelyakov@mephi.ru. Scopus Author ID 7103252626, <https://orcid.org/0000-0002-0236-1243>

Daria I. Zykova, Master Student, Department 806 “Computational Mathematics and Programming,” Moscow Aviation Institute (National Research University) (4, Volokolamskoe sh., Moscow, 125993, Russia). E-mail: zykova.daria.999@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-1230-9895>

*Поступила: 01.11.2021; получена после доработки: 26.11.2021; принята к опубликованию: 04.12.2021.
The article was submitted: November 01; approved after reviewing: November 26, 2021; accepted for publication: December 04, 2021.*